# FIBROUS ACTIVATED CARBON-CONTAINING COMPOSITE SHEET AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP11100792 (A) Publication date: 1999-04-13

Inventor(s): TOMA KATSUYUKI; WASHIMI TAKAHIRO; KUBO KUNIAKI; YAMAZAKI

HIDENOBU: INOUE KATSUO: SHIRAISHI TAKANARI: IWATANI HIROKI

Applicant(s): **UNITIKA LTD** 

Classification:

- international: B01D53/04; B01J20/20; B01J20/28; D21H13/14; D21H13/40; D21H13/50;

D21H21/14; D21H21/22; B01D53/04; B01J20/20; B01J20/28; D21H13/00;

D21H21/14; D21H21/22; (IPC1-7): D21H13/50; B01D53/04; B01J20/20; B01J20/28:

D21H13/14; D21H21/22

- European:

Application number: JP19970296639 19971029

Priority number(s): JP19970296639 19971029; JP19970204193 19970730

#### Abstract of JP 11100792 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a fibrous activated carbon-containing composite sheet having performances of adsorbing ethylene by forming a mixed slurry containing a fibrous activated carbon containing palladium, a thermally fusible fiber and a synthetic pulp into a sheet. SOLUTION: This fibrous activated carbon-containing composite sheet is produced by uniformly dispersing and mixing 100 pts.wt. fibrous activated carbon, containing 0.05-10 wt.%, preferably 1-3 wt.% palladium such as palladium nitrate and having <=30 &mu m average fineness, 10-100 pts.wt. thermally fusible fiber and 0.5-15 pts.wt. synthetic pulp such as a polyethylene pulp in water, then forming a sheet according to a wet process, heat-treating the resultant sheet at a temperature of the melting point of the thermally fusible fiber or above and integrating the resultant sheet. The formed composite sheet has 20-95 vol.% porosity.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

## (19)日本国特許庁 (JP)

(51) Int.Cl.6

D 2 1 H 13/50

# (12) 公開特許公報(A)

FΙ

D 2 1 H 5/18

# (11)特許出願公開番号

# 特開平11-100792

(43)公開日 平成11年(1999)4月13日

D

B 0 1 D 53/04		B 0 1 D 53/04 A	
B O 1 J 20/20		B 0 1 J 20/20 F	
20/28		20/28 Λ	
D 2 1 H 13/14		D 2 1 H 5/20 B	
	審查請	求 未請求 請求項の数4 OL (全 8 頁	<b>最終</b> 頁に続く
(21)出廢番号	特願平9-296639	(71)出願人 000004503	
(22)出顧日	平成9年(1997)10月29日	ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎市東本町1 丁 (72)発明者 当麻 克行	目50番地
(31)優先権主張番号 (32)優先日	特願平9-204193 平 9 (1997) 7 月30日	京都府字治市宇治小桜23章 式会社中央研究所内	番地 ユニチカ株
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 鷲見 高弘 京都府字治市字治小桜23 式会社中央研究所内	番地 ユニチカ株
		(72)発明者 窪 國昭 京都府宇治市宇治小桜23 式会社中央研究所内	番地 ユニチカ株
			最終頁に続く

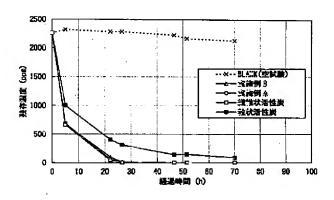
#### (54) 【発明の名称】 繊維状活性炭含有複合シートとその製造方法

識別記号

### (57)【要約】

【課題】 繊維状活性炭が均一に分散して含有されるシートであって、繊維状活性炭の高い吸着性能を保持するとともに、汚染性が少なく、高強度で折れ、割れがなくて取扱いが容易であり、かつ成形加工性に優れた繊維状活性炭含有複合シートと、高いエチレン吸着性能を保持する繊維状活性炭含有複合シート及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維状活性炭100重量部が、均一に混合された熱融着性繊維10~100重量部と合成パルプ 0.5~15重量部との混合物と均一な分散状態で熱融着性繊維の融着により結合されており、気孔率が20~ 95体積%である繊維状活性炭含有複合シート。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維状活性炭100重量部が、均一に混合された熱融着性繊維10~100重量部と合成パルプ0.5~15重量部との混合物と均一な分散状態で熱融着性繊維の融着により結合されており、気孔率が20~95体積%であることを特徴とする繊維状活性炭含有複合シート。

【請求項2】 繊維状活性炭がパラジウムを添着したものである請求項1記載の繊維状活性炭含有複合シート。 【請求項3】 繊維状活性炭100重量部に対して熱融着性繊維10~100重量部と合成パルプ0.5~15重量部とを水中で分散混合して繊維状活性炭を含むシートを形成し、前記熱融着性繊維の融点以上の温度で熱処理することを特徴とする繊維状活性炭含有複合シートの製造方法。

【請求項4】 繊維状活性炭がパラジウムを添着したものである請求項3記載の繊維状活性炭含有複合シートの製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、各種気体や液体の 吸着処理に有用であり、特に、青果物の鮮度に悪影響を 及ぼすエチレンを除去するのに好適な、繊維状活性炭含 有複合シートとその製造方法に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】従来から、ポリアクリロニトリル系、フェノール系、レーヨン系、ピッチ系等の繊維状物から得られた繊維状活性炭は、粒状活性炭に比べ吸脱着速度が速いため、気相系や液相系での悪臭成分除去、溶剤回収の分野などに広く利用されている。しかし、繊維状活性炭をそのままの状態で使用することは、汚染性や取扱い性等実用上問題となる点が多い。

【0003】そこで、繊維状活性炭にバインダー等を用いてシート状等の成形体にしたものが提案されている。例えば、特開昭63-283749号公報には、繊維状活性炭と熱融着性繊維を含む均一な水性スラリーを型内で脱水成形後、加熱して繊維状活性炭と熱融着性繊維とを接合させた吸着体が提案されている。しかし、熱融着性繊維の接着強度が低いため、熱融着性繊維の配合量を多くする必要があり、その結果として吸着体中の繊維状活性炭の比表面積が減少したり、繊維状活性炭の含有率が低くなるという問題がある。

【0004】また、特開平4-197437号公報には、繊維状活性炭と熱融着性繊維及び紙力増強材を含む均一な水性スラリーを型内で脱水成形後、加熱して繊維状活性炭と熱融着性繊維とを接合させた吸着体が提案されている。しかしこの吸着体は、繊維状活性炭の含有量を高く維持することはできるものの、繊維状活性炭がシートから脱落したり、強度不足で作業時の取扱いに問題を生じることがあった。

【0005】一方、青果物の鮮度保持方法としては、低温貯蔵や酸素を遮断する膜を利用した方法がある。しかしながら、青果物は、それ自体が植物成長ホルモンであるエチレンを発生するので、これらの方法では、容器内にエチレンが充満することによって青果物の熟成が促進されるので、結果的に青果物の鮮度保持として極めて不満足な方法といえる。

【0006】これらの方法の欠点を解消するために、粒 状の活性炭を利用した方法が提案されている。例えば、 特公昭61-25340号公報や特公昭60-1077 6号公報には、塩化パラジウムを添着させた粒状活性炭 を利用した方法が提案されている。塩化パラジウムを添 着させた活性炭を使い、エチレンをアセトアルデヒドに 酸化させる反応はよく知られているが、これらの方法 は、ある特定の粒状活性炭に塩化パラジウムを添着させ ることにより、低温、すなわち0~40℃において低濃 度のエチレンを除去することを目的としたものである。 そして、これらの方法を実施する場合の鮮度保持材の最 終形態としては、塩化パラジウムを添着させた粒状活性 炭を押出し成型加工した高密度、低気孔率のボードタイ プが一般的である。このような高密度、低気孔率のボー ドは、成型時や輸送、設置時に割れる頻度が高く、取扱 い性という点で大きな問題となっている。さらに、エチ レンを含む気相との接触効率が悪いという大きな欠点が ある。

【0007】また、例えば特開平8-126840号公報には、取扱い性が優れた粉末活性炭含有複合シートが提案されている。しかしながらこの複合シートは、粉末活性炭を使用しているので、吸着能力を左右する比表面積が不十分であることと、添着加工を施していないためにエチレン除去能力が極めて低いという問題点があった。

#### [0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、繊維状活性炭が均一に分散して含有されるシートであって、繊維状活性炭の高い吸着性能を保持するとともに、汚染性が少なく、高強度で折れ、割れがなくて取扱いが容易であり、かつ成形加工性に優れた繊維状活性炭含有複合シート、及び高いエチレン吸着性能を保持する繊維状活性炭含有複合シートとその製造方法を提供することを技術的な課題とするものである。

#### [0009]

【課題を解決する手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、繊維状活性炭と熱融着性繊維及び合成パルプを複合化すればよいことを見出して本発明に到達した。すなわち、本発明は次の構成を有するものである。

(1) 繊維状活性炭100重量部が、均一に混合された熱 融着性繊維10~100重量部と合成パルプ0.5~1 5重量部との混合物と均一な分散状態で熱融着性繊維の 融着により結合されており、気孔率が20~95体積%であることを特徴とする繊維状活性炭含有複合シート。

- (2) 繊維状活性炭がパラジウムを添着したものである上記(1) 記載の繊維状活性炭含有複合シート。
- (3) 繊維状活性炭100重量部に対して熱融着性繊維1 0~100重量部と合成パルプ0.5~15重量部とを 水中で分散混合して繊維状活性炭を含むシートを形成 し、前記熱融着性繊維の融点以上の温度で熱処理するこ とを特徴とする繊維状活性炭含有複合シートの製造方 法。
- (4) 繊維状活性炭がパラジウムを添着したものである 上記(3) 記載の繊維状活性炭含有複合シートの製造方 法。

#### [0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。

【0011】本発明の繊維状活性炭含有複合シート(以下、複合シートという。)は、繊維状活性炭と熱融着性繊維と合成パルプとからなる多孔性のシートである。さらに、強化用繊維も含有していることが望ましく、これにより強度の良好な複合シートが得られる。前記複合シートにおいて、熱融着性繊維と合成パルプと必要に応じて強化用繊維が均一に混合され、かつこれに繊維状活性炭が均一な分散状態で熱融着性繊維の融着により結合されている。

【0012】本発明の複合シートは気孔率が20~95体積%であり、特に50~95体積%、さらには50~80体積%であることが望ましい。気孔率が20体積%より小さい場合には吸着性能が低下する。気孔率が95体積%より大きい場合には、シートの強度が低下し、取扱いや使用上に問題が生じる。ここで、気孔率とは、次の方法で算出されるものである。すなわち、本発明の複合シートの気孔を有しない場合の理論密度をAg/cm³とし、本発明の複合シートの見かけ密度をBg/cm³とすると、気孔率は〔(A-B)/A〕×100(%)の計算式から算出されるものである。

【0013】本発明において用いられる繊維状活性炭は、その種類が特に限定されるものではなく、吸着材の使用分野等の目的に応じて選択することができる。例えばポリアクリロニトリル系、レーヨン系、フェノール樹脂系、石炭ピッチ系、石油ピッチ系等の繊維を不融化し、所望により炭化処理した後、水蒸気、二酸化炭素を含有する雰囲気中、所定温度で所定時間保持することにより製造される任意の繊維状活性炭を採用することができるが、中でも石炭ピッチや石油ピッチを原料とした繊維状活性炭は理論炭化収率が高い点で有利である。また、抗菌性やその他の特性を付与するため銀や白金等の金属を添着した繊維状活性炭も使用できる。そして、本発明の複合シートに青果物の鮮度に悪影響を及ぼすエチレンを除去機能を付与するために

は、パラジウム添着繊維状活性炭を用いる必要がある。 【0014】本発明に用いられる繊維状活性炭の平均繊維径としては、30μm以下が好ましい。平均繊維径が30μmを超えると、シートの加圧成形時に折損しやすくなり、成形加工し難くなる。また、繊維状活性炭の平均繊維長は0.5~50mmが望ましく、特に3~25mmが好ましい。平均繊維長が0.5mmより短いとシートに十分な強度が付与され難く、50mmを超えると繊維状活性炭と熱融着性繊維の均一な混合が得られ難くなる。また、パラジウム等の添着繊維状活性炭を使用する場合に、添着加工時の添着斑を少くするために、平均繊維長が0.5~10mm、特に1~5mm程度の繊維状活性炭を使用することが望ましい。

【0015】パラジウム添着繊維状活性炭を用いる場合、添着薬剤であるパラジウム化合物としては、例えば硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、塩化パラジウムなどを使用することができる。中でも、硝酸パラジウムはエチレン除去能力の点で有利である。添着薬剤の添着濃度としては、繊維状活性炭に対して0.05~10重量%が好ましく、さらに好ましくは0.1~3重量%である。添着方法としては、常法通りであるが、例えば所定濃度のパラジウム化合物溶液に、繊維状活性炭あるいは所定の長さにカットした繊維状活性炭を浸漬、攪拌した後、乾燥すればよい。

【0016】本発明で用いられる熱融着性繊維としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体等のポリオレフィン系、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、フッ素樹脂等のホモポリマー又はコポリマーが挙げられ、これらは単独又は2種類以上の混合物として使用することができる。

【0017】また、各種の複合繊維を使用することもできるが、中でも、低融点成分と高融点成分とからなる熱融着性複合繊維が好ましく、特に芯鞘構造をとり、鞘の部分が芯の部分より融点が低く、加熱することにより繊維同士が融着するような繊維が望ましい。このような複合繊維としては、例えば、芯部がポリプロピレンで鞘部が変性ポリエチレンからなるポリオレフィン系、芯部がポリエチレンテレフタレートで鞘部が低融点ポリエステルからなるポリエステル系等の鞘部が芯部より融点が低い芯鞘構造複合繊維が挙げられる。

【0018】強化用繊維としては、有機系、無機系の繊維が用いられ、好ましくは、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系の炭素繊維、ガラス繊維、メタ系もしくはパラ系のアラミド繊維、アルミナ繊維、活性炭繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等のポリオレフィン系繊維などが、単独又は混合して用いられる。

【0019】熱融着性繊維や強化用繊維の平均繊維長と

しては  $1\sim50\,\mathrm{mm}$  が望ましく、特に  $3\sim25\,\mathrm{mm}$  が好ましい。平均繊維長が  $1\,\mathrm{mm}$  より短い場合は、シートの強度が低下しやすく、 $50\,\mathrm{mm}$  を超える場合には繊維状活性炭と繊維の均一性が低下しやすい。また、熱融着性繊維及び強化用繊維の平均繊維径は  $2\sim100\,\mu\mathrm{m}$ 、特に  $5\sim50\,\mu\mathrm{m}$  が好ましい。平均繊維径が  $100\,\mu\mathrm{m}$  を超えると、融着させても繊維状活性炭を十分に捕捉し難くなる。

【0020】本発明で用いられる合成パルプは、例えばポリオレフィン系、ポリイミド系、芳香族ポリアミド系、全芳香族ポリエステル系等の熱可塑性合成樹脂からなるパルプ状多分岐繊維である。これらの合成パルプは、水中に分散させた場合に他材料の捕捉力が非常に強力なため、合成パルプの少量の添加で湿式抄紙法により繊維状活性炭の含有率の高いシートを作製することができる。また、合成パルプの添加により、抄紙後の複合シートの強度が向上するため、取扱いが容易となり、さらに加熱処理を行えば、一層強度が向上する。この合成パルプを使用することによって、初めて繊維状活性炭と熱融着性繊維とが強固に融着した複合シートの作製が可能となる。

【0021】また、本発明で使用される合成パルプは、熱融着性繊維の融点と同等又は低い融点のものを使用するのが好ましい。この場合、熱融着性繊維の融点以上の温度に加熱する際に、合成パルプは熱融着性繊維よりもより溶融状態となり、これにより繊維状活性炭と熱融着性繊維及び合成パルプが極めて強固に接着される。なお、本発明では、示差熱分析分析計を用い、試料を所定の昇温速度で試料を加熱してDTA曲線を作成し、ポリマーの融解に基づく吸熱曲線のピーク温度を求め、この温度を融点とする。

【0022】本発明の複合シートにおける繊維状活性炭と熱融着性繊維との混合比は、繊維状活性炭100重量部に対して熱融着性繊維10~100重量部であり、強化用繊維を使用する場合の混合比は上記の比率に対して2~50重量部である。この範囲外では充分な強度と吸着性能を有する複合シートが得られず、また気孔率を20~95%に確保するのが難しい。

【0023】また、本発明の複合シートにおける合成パルプの添加量としては、上記の比率(繊維状活性炭100重量部)に対して、0.5~15重量部であることが必要である。添加量が0.5重量部未満の場合には、添加の効果が発現し難く、また添加量が15重量部を超える場合には、シートの乾燥に極めて時間がかかり、効率よく生産することが困難となる。

【0024】次に、本発明の複合シートの製造方法について説明する。

【0025】まず、通常の繊維状活性炭又はパラジウム 添着繊維状活性炭100重量部と熱融着性繊維10~1 00重量部及び合成パルプ0.5~15重量部と、必要 に応じて強化用繊維2~50重量部とを水中で分散、混合してシートを形成する。これにより、繊維状活性炭と 熱融着性繊維と合成パルプと強化用繊維とが充分に分散 混合されて、各繊維と繊維状活性炭とが均一に分散した 複合化の状態となる。

【0026】繊維状活性炭と熱融着性繊維及び合成パルプと、必要に応じて強化用繊維とを水中で分散、混合する際には、例えば結合剤を用いることが好ましく、結合剤を固体成分で3重量%未満、特に1重量%未満添加させることが好ましい。結合剤としては、例えば、結合したスルホニウム基、イソチオウロニウム基、ピリジニウム基、第四アンモニウム基、サルフェート基、スルホネート基又はカルボキシレート基を含有するアクリルポリマー又はスチレン・ブタジエンポリマーのような結合した陰イオンもしくは陽イオン電荷を有する実質的に水に不溶な有機ポリマーからなるポリマーラテックスがあげられる。

【0027】この他、繊維状活性炭と熱融着性繊維及び合成パルプと、必要に応じて強化用繊維とを水中に分散させて複合化する方法においては、澱粉、特に天然澱粉又はコーンスターチのような線状澱粉及び陽イオン澱粉を含む酵素的又は化学的に変性した澱粉を含めた澱粉を結合剤として使用するのが好ましい。

【0028】さらに、この結合剤を使用する方法では、有機凝集剤を併用することが好ましい。適当な有機凝集剤としては、アルミニウム・ポリクロリド(アルミニウム・ヒドロオキシクロリド)、一部加水分解したポリアクリルアミド、変性陽イオンポリアクリルアミド、ジアリルジエチルアンモニウムクロリドなどの種々の有機凝集剤があげられる。この凝集剤の添加量は複合シートの約3重量%未満、好ましくは1重量%未満である。また、分散性を向上させるために、例えばキサンタンガム等のスラリー粘度調整剤を用いることもできる。このような増粘剤の添加量は、複合シートの2重量%未満であることが好ましい。

【0029】このようにして、水中で繊維状活性炭と熱融着性繊維及び合成パルプと、必要に応じて強化用繊維とを複合化した後、シートを形成する。シートの形成には、望ましくは抄紙機などを用いて抄紙の要領で、水中の固形分をシート状となすように固液分離するのがよい。これにより、繊維状活性炭と熱融着性繊維と合成パルプとが十分に分散混合されて、各繊維とパルプとが均一に分散した複合化の状態となる。

【0030】得られた湿ったシートを乾燥した後、熱融着性繊維の融点以上の温度、好ましくは融点より20℃高い温度以下の温度で、好ましくは面圧 $0.1\,\mathrm{kgf/cm^2}$ 以上、 $10\,\mathrm{kgf/cm^2}$ 以下のプレス圧力下に加熱し、次いで前記範囲のプレス圧力を保持した状態で冷却して本発明の繊維状活性炭含有複合シートを得る。面圧が $0.1\,\mathrm{kgf/cm^2}$ 以下になると、繊維状活性炭と

熱融着性繊維と合成パルプとが十分に融着されず、十分な強度を有する繊維状活性炭含有複合シートを得られない場合がある。このプレス工程において、熱融着性繊維の融点以上の温度に加熱されることによって、繊維状活性炭が、熱融着性繊維及び合成パルプによって接着され、複合シート中に強固に固定された状態となり、シートの強度や可撓性が増す。この際、乾燥と熱処理を一連の処理として行うことにより、処理時間の短縮化を図ることが可能となる。なお、繊維状活性炭含有複合シートの気孔率を20~95体積%の範囲とするためには、上記プレス圧力で調整するか、所定のシート厚みとなるような金型もしくはスペーサーを使用して加熱すればよい。

【0031】本発明の複合シートは、そのままの形状でも使用できるが、後加工性と可撓性に優れているので、例えば波板状に成形したり、コルゲート加工法によってハニカムを作製するのにも好適に使用できる。

#### [0032]

【作用】本発明の複合シートにおいては、熱融着性繊維 10~100重量部と合成パルプ0.5~15重量部と が均一に混合されており、しかも熱融着性繊維の融着により結合されているので、シートの強度や可撓性が非常 に優れていると共に、100重量部という多量の繊維状活性炭が合成パルプにより強力に均一な分散状態で捕捉された上に、熱融着性繊維の融着により結合されているので、繊維状活性炭がシートから脱落することなく、安定して保持されている。

【0033】しかも、複合シートは気孔率が20~95体積%の多孔性であるので、繊維状活性炭の細孔を塞ぐことなく、各種気体や液体の高い吸着性能を維持することが可能となる。そして、繊維状活性炭としてパラジウムを添着した繊維を用いれば、パラジウム添着繊維状活性炭の高いエチレン吸着性能を有効に発揮させることが可能となる。

#### [0034]

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明 する。

## 【0035】実施例1

水12.5リットル中に、攪拌しながらスラリー粘度調整剤としてキサンタンガム0.32gを加えた後、60%の水分を含むポリエチレンパルプ〔三井石油化学工業(株)製、商品名SWP・E400〕5.45g、ポリプロピレン繊維〔大和紡績(株)製、商品名マーキュリー〕6.53gを加え、5分間攪拌してよく分散させた。次いで、この分散物に平均繊維長3mm、比表面積1540m²/gの繊維状活性炭〔アドール(株)製、商品名A-15〕34.85gと、固体アクリルポリマーラテックス0.21gを加えた後、0.5重量%の陽イオン凝集剤〔BetzLaboratories 社製、商品名Betz 1260〕17.42gを徐々に加えることによって凝集さ

せてスラリーを得た。

【0036】このスラリーを水12.5リットルを含有するシートマシン〔熊谷理機工業(株)製〕に加え、0.18mmのスクリーン上で脱水して湿ったシートを得、次いで、得られたシートを軽く圧縮し、120℃で乾燥して坪量406g/m²の繊維状活性炭を含有する複合シートを得た。この時、繊維状活性炭100重量部に対し、ポリプロピレン繊維19重量部、ポリエチレンパルプパルプ6重量部の割合であった。この複合シートを2mmのスペーサーを配した2枚の金型間に挿み、面圧5kg/cm²、温度190℃で2分間加熱プレスし、次いでこの圧力を保持しつつ室温まで冷却し、厚みが2m、密度0.2g/cm³の複合シートを得た。この時、気孔率は88体積%と算出された。

#### 【0037】実施例2

水12.5リットル中に、攪拌しながらスラリー粘度調整剤としてキサンタンガム0.16gを加えた後、60%の水分を含むポリエチレンパルプ〔三井石油化学工業(株)製、商品名SWP・E400〕2.72g、ポリプロピレン繊維〔大和紡績(株)製、商品名マーキュリー〕3.27gを加え、5分間攪拌してよく分散させた。次いで、この分散物に平均繊維長3mm、比表面積1540 $m^2$ /gの繊維状活性炭〔アドール(株)製、商品名A-15〕17.42gと、固体アクリルポリマーラテックス0.11gを加えた後、0.5重量%の陽イオン凝集剤〔BetzLaboratories 社製、商品名Betz 1260〕8.71gを徐々に加えることによって凝集させてスラリーを得た。

【0038】このスラリーを水12.5リットルを含有するシートマシン〔熊谷理機工業(株)製〕に加え、0.18mmのスクリーン上で脱水して湿ったシートを得、次いで、得られたシートを軽く圧縮し、120℃で乾燥して坪量203g/m²の繊維状活性炭を含有する複合シートを得た。この時、繊維状活性炭100重量部に対し、ポリプロピレン繊維19重量部、ポリエチレンパルプ6重量部の割合であった。この複合シートを2mmのスペーサーを配した2枚の金型間に挿み、面圧5kg/cm²、温度190℃で2分間加熱プレスし、次いでこの圧力を保持しつつ室温まで冷却し、厚みが2mm、密度0.1g/cm³の複合シートを得た。この時、気孔率は94体積%と算出された。

## 【0039】比較例1

水12.5リットル中に、攪拌しながらスラリー粘度調整剤としてキサンタンガム0.16gを加えた後、ポリプロピレン繊維〔大和紡績(株)製、商品名マーキュリー〕4.36gを加え、5分間攪拌してよく分散させた。次いで、この分散物に平均繊維長3mm、比表面積1540m²/gの繊維状活性炭〔アドール(株)製、商品名A-15〕17.42gと、固体アクリルポリマーラテックス0.11gを加えた後、0.5重量%の陽

イオン凝集剤 [BetzLaboratories 社製、商品名Betz 12 60 ] 8.71 gを徐々に加えることによって凝集させてスラリーを得た。

【0040】このスラリーを水12.5リットルを含有するシートマシン〔熊谷理機工業(株)製〕に加え、0.18mmのスクリーン上で脱水して湿ったシートを得、次いで、得られたシートを軽く圧縮し、120℃で乾燥して坪量203g/m²の繊維状活性炭を含有する複合シートを得た。この時、繊維状活性炭100重量部に対し、ボリプロピレン繊維25重量部の割合であった。この複合シートを2mmのスペーサーを配した2枚の金型間に挿み、面圧5kg/cm²、温度190℃で2分間加熱プレスし、次いでこの圧力を保持しつつ室温まで冷却し、厚みが2mm、密度0.2g/cm³の複合シートを得た。この時、気孔率は90体積%と算出された。【0041】実施例1~2、比較例1で得られた複合シートの評価結果を表1に示す。なお、参考例1は、実施例1~2と比較例1で使用した繊維状活性炭の比表面積

と吸着性能を示すものである。また、表1中の各物性値は、次の方法で評価した。

#### (1) 理論比表面積

シート1g中に含有される繊維状活性炭の重量をL、繊維状活性炭の比表面積をTm²/gとすると、

理論比表面積  $(m^2/g \rightarrow - F) = L \times T$  式により算出した。

#### (2) 実測比表面積

窒素を被吸着物質として用い、BET多点法で測定した

## (3) ヨウ素吸着量

実施例 $1\sim2$ 、比較例で得られたシート1. 13g (繊維状活性炭含有量0. 90g) と、実施例1 などで使用した繊維状活性炭0. 90gを0. 05規定のヨウ素溶液(温度<math>28°) 中で30分間振とうし、ヨウ素残留濃度2. 5g/リットルにおけるヨウ素吸着量を測定した。

## [0042]

## 【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例1	参考例 1
厚み (mm)	2.0	2. 0	2. 0	_
目付 (g/m²)	406	203	203	
密度 (g/cm³)	0. 2	0. 1	0.1	<u> </u>
気 孔 率 (%)	88	94	94	
理論比表面積 (m²/g シート)	1232	1232	1232	_
実測比表面積 (m²/g シート)	983	1034	1034	1540
引張り強度 (kgf/cm²)	24. 2	13. 2	7. 1	_
ョウ素吸 <b>若量</b> (mg/gシート)	916	936	928	_
ョウ素吸着量 (mg/g繊維状活性炭)	1145	1170	1160	1200
繊維状活性炭の脱落	無	無	有	

【0043】表1から明らかなように、実施例1~2で 得られた複合シートは、強度が高いと共に、繊維状活性 炭の吸着性能を損なうことなく保持しており、かつ取扱 い時に繊維状活性炭が飛散することがなくて良好な非汚 染性を有し、可撓性もよくて成形加工しやすいものであ った。一方、比較例1で得られた複合シートは、繊維状 活性炭の吸着性能を損なうことなく保持しているもの の、強度が低く、このため、繊維状活性炭がシートから 脱落し、取扱い性に問題があった。

#### 【0044】実施例3

パラジウム換算で1g相当の臭化パラジウムを1000 ccの水に加え、臭化パラジウム溶液とした。平均繊維長が5mm、比表面積1000m²/gのピッチ系活性炭素繊維〔(株)アドール製、商品名A-10〕の100gを水7000ccに入れ、10分間軽く撹拌し、十

分なガス抜きを行った後、上記の臭化パラジウム溶液を 繊維状活性炭溶液に撹拌しながら10分間かけて加え た。臭化パラジウム溶液を加えた後、30分間撹拌し、 次いで液切りして120℃で2時間乾燥させ、パラジウム添着繊維状活性炭を得た。

【0045】水12.25リットル中に、攪拌しながらスラリー粘度調整剤としてキサンタンガム0.16gを加えた後、前記で得られたパラジウム添着繊維状活性炭17.42g、熱融着性複合繊維として平均繊維長が5mmの芯鞘型構造の熱融着性ポリオレフィン系短繊維〔大和紡(株)製、商品名NBF・Eタイプ、芯部:ポリプロピレン、鞘部:エチレンビニルアルコール共重合体〕2.18g及び60%の水分を含むポリエチレンパルプ〔三井石油化学工業(株)製、商品名SWP・E400〕5.44gをこの水に加え、5分間攪拌してよく

分散させ、スラリーを得た。

【 0 0 4 6 】次いで、この分散物に固体アクリルポリマーラテックス 0 . 1 1 gを加えた後、0 . 5重量%の陽イオン凝集剤〔Betz Laboratories 社製、商品名Betz12 60〕8 . 7 1 gを徐々に加えて凝集させ、スラリーを得た。

【0047】このスラリーを水12.25リットルを含有するシートマシン〔熊谷理機工業(株)製〕に加え、0.18mmのスクリーン上で脱水して湿ったシートを得、次いで得られたシートを軽く圧縮し、135℃で乾燥、熱処理することにより203g/m²の坪量を有する複合シートを得た。このとき、繊維状活性炭100重量部に対し、熱融着性複合繊維は13重量部、ポリエチレンパルプは13重量部であった。この複合シートの厚みは0.78mmであり、気孔率は80体積%と算出された。得られた複合シートは、ハンドリング過程で繊維片が飛散することがなくて良好な非汚染性を有し、かつ形状変形しやすい可撓性を有するものであった。

#### 【0048】実施例4

実施例3で得られた複合シートを面圧10kg/cm²、温度120℃で5分間プレス加工した。このプレス加工後のシートは、実施例1の複合シートに比べて強度に優れ、加工性及び可撓性が極めて良好で活性炭の脱落もほとんど見られなかった。

【0049】実施例3~4で得られた複合シートと、前記複合シートに使用したパラジウム添着繊維状活性炭 0.5gとを、エチレンガス濃度100ppm に調整した 3リットルの容器内に25℃でそれぞれ静置し、24時間後の濃度をガスクロマトグラフ(YANACO製型式G3810)で測定した。

【 0 0 5 0 】 エチレンガス濃度の測定結果を表2に示す。

### [0051]

## 【表2】

勣	đ,	*	1	試料重量 (g)	初濃度 (ppm)	24時間後の 濃度 (ppm)	吸着量 (mg/g)
実	施	例	3	0. 421	100	4.9	0. 77
実	施	例	4	0. 423	100	9. 4	0. 74
織業	批	活性	炭	0. 416	100	2.8	0. 81

【0052】表2から明らかなように、実施例3で得られた複合シートは、複合シート用に使用したパラジウム

添着繊維状活性炭の95%以上の吸着性能を維持していた。また、実施例3のシートを熱プレスした実施例4の複合シートも、実施例3の複合シートの90%の性能を維持していた。

#### 【0053】実施例5

実施例3~4で得られた各複合シートと、前記複合シート用に使用したパラジウム添着繊維状活性炭10gを、エチレンガス濃度1000ppm に調整した3リットルの容器内に25℃でそれぞれ静置し、一定時間毎に内部濃度をガスクロマトグラフ(YANACO製 型式G3810)で測定して減衰曲線を作成した。

【0054】また、比較のために、粒径0.5 $\sim$ 2.4 mm、比表面積1000 $m^2$ /gの粒状活性炭「クラレケミカル」10gを用いて、実施例5と同様にして減衰曲線を作成した。得られた減衰曲線を図1に示す。

【0055】図1から明らかなように、実施例3~4で得られた複合シートは、もとのパラジウム添着繊維状活性炭と変わらない減衰曲線となり、シート形状にしても、比較用の粒状活性炭より早い吸着速度を維持し、高性能であることが確認された。

#### [0056]

【発明の効果】本発明の複合シートは、シートの強度や可撓性が非常に優れていると共に、多量の繊維状活性炭が合成パルプにより強力に均一な分散状態で捕捉された上に、熱融着性繊維の融着で結合されているので、多量の繊維状活性炭がシートから脱落することがなく、安定して保持されており、成型時や施工時等に折れや割れがなくて取扱い性にも優れたものである。

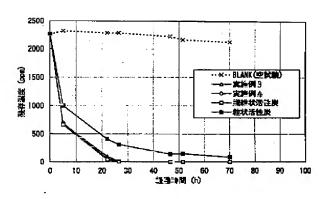
【0057】しかも、複合シートは気孔率が20~95 体積%の多孔性であるので、繊維状活性炭の細孔を塞ぐことなく、各種気体や液体の高い吸着性能を維持することが可能となる。そして、繊維状活性炭としてパラジウムを添着した繊維を用いれば、パラジウム添着繊維状活性炭の高いエチレン吸着性能を有効に発揮させることができる。

【0058】また、本発明の複合シートの製造方法によれば、上記の利点を有する複合シートを安定して製造することが可能となる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】エチレンガスの吸着速度を示す減衰曲線のグラフである。

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

D 2 1 H 21/22

1901110

(72)発明者 山崎 秀信

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内

(72)発明者 井上 勝雄

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内

FI

D 2 1 H 5/22

С

(72)発明者 白石 登業

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内

(72)発明者 岩谷 浩樹

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株

式会社中央研究所内